

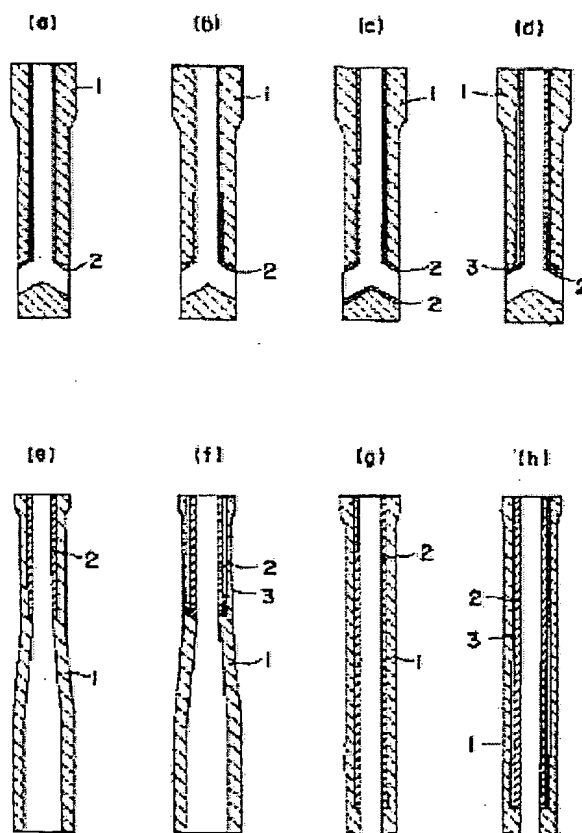
**NOZZLE INNER HOLE BODY FOR CONTINUOUS CASTING**

**Patent number:** JP5285612  
**Publication date:** 1993-11-02  
**Inventor:** SUEKAWA YUKIHIRO; others: 06  
**Applicant:** KUROSAKI REFRACT CO LTD; others: 01  
**Classification:**  
- international: B22D11/10; B22D41/54  
- european:  
**Application number:** JP19920093139 19920413  
**Priority number(s):**

**Abstract of JP5285612**

**PURPOSE:** To reduce carbon pick-up in molten steel, to prevent nozzle clogging and to enable steel production having high quality.

**CONSTITUTION:** An inner hole body 2 composed of mixed powder of powder of 2-40wt.% in conversion into CaO and one or more alumina clinker, spinel clinker and magnesia clinker having <1wt.% SiO<sub>2</sub> content and containing each ≤1wt.% carbon and SiO<sub>2</sub> contents in the mixed powder and 20-70wt.% of ≤0.21mm grain diameter, is inserted into a nozzle and sintering-formed or the inserting body is sintering-formed beforehand and inserted into the nozzle.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-285612

(43)公開日 平成5年(1993)11月2日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 2 D 11/10	3 3 0 T	7362-4E		
	3 2 0 E	7362-4E		
41/54		7511-4E		

審査請求 未請求 請求項の数1(全12頁)

(21)出願番号 特願平4-93139

(22)出願日 平成4年(1992)4月13日

(71)出願人 000170716

黒崎窯業株式会社

福岡県北九州市八幡西区東浜町1番1号

(71)出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72)発明者 末川 幸弘

福岡県北九州市八幡西区東浜町1番1号

黒崎窯業株式会社内

(72)発明者 田中 辰児

福岡県北九州市八幡西区東浜町1番1号

黒崎窯業株式会社内

(74)代理人 弁理士 小堀 益

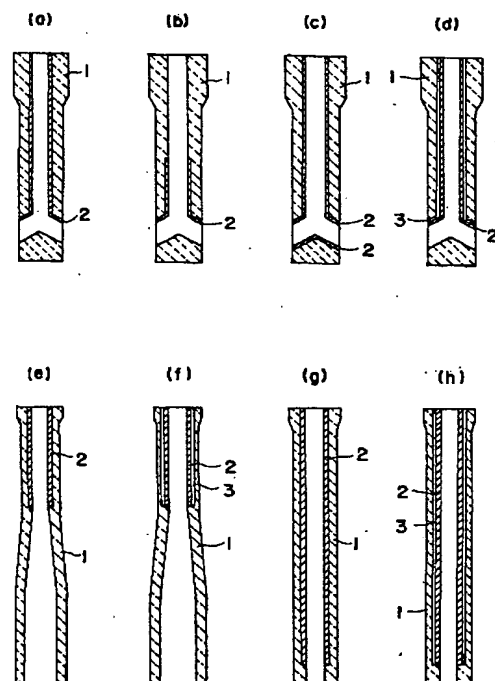
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 連続製造用ノズル内孔体

(57)【要約】

【目的】 溶鋼中のカーボンピックアップの低減と、ノズル閉塞を防止し、高品質の鋼製造を可能にする連続製造用ノズル内孔体を得る。

【構成】 CaO換算で2~40重量%の粉末と、SiO<sub>2</sub>含有量1重量%未満のアルミナクリンカー、スピネルクリンカー、マグネシアクリンカーの1種又は2種以上との混合粉末からなり、同混合粉末中のカーボン及びSiO<sub>2</sub>の含有量がそれぞれ1重量%未満で、かつ0.21mm以下の粒径のものを20~70重量%含む内孔体を、ノズル内に挿充填して焼結成形するか、または、予め内装体を焼結成形してこれをノズル内に挿充填する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】  $\text{CaO}$  換算で 2～40 重量%の粉末と、 $\text{SiO}_2$  含有量 1 重量%未満のアルミナクリンカー、スピネルクリンカー、マグネシウムクリンカーの 1 種又は 2 種以上との混合粉末からなり、同混合粉末中のカーボン及び  $\text{SiO}_2$  の含有量がそれぞれ 1 重量%未満で、かつ 0.21mm 以下の粒径のものを 20～70 重量%含む連続鑄造用ノズル内孔体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、取鍋、タンディッシュなどに装着される連続鑄造用ノズルのノズル内孔体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 連続鑄造では、取鍋からタンディッシュへ、あるいはタンディッシュからモールドへ、ロングノズル、タンディッシュノズル、あるいは浸漬ノズルなどのノズルを介して溶鋼を順次移送する。このノズルには耐食性、耐スポーリング性に優れたアルミナ・グラファイト質耐火物が使用されている。

【0003】 近年、自動車用鋼板の加工性向上に伴う高純化、ならびに DI 缶用ブリキ、シャドーマスク材等に対する高浄化等の要求はますます強くなっており、特に連鑄工程においてはカーボンピックアップの防止ならびに表面欠陥、内部欠陥のより少ない鋼の製造が望まれている。

【0004】 カーボンピックアップの防止対策としては、タンディッシュコーティング材のカーボン含有量の低減や、連鑄用フラックスのカーボン含有量の低減等の技術開発が行われている。

【0005】 また、介在物対策として、溶鋼の脱ガスやタンディッシュの堰による非金属介在物の吸収、あるいは浮上等により鋼中介在物の減少の努力が行われている。

【0006】 現状のアルミナ・グラファイト質のノズルは、稼働表面（鑄造時の稼働面の損傷）から鋼中にカーボンの流出が生じ易く、カーボンピックアップにより製品の安定した加工性が得られにくい。また、清涼飲料あるいはビール缶用ブリキ材等のアルミキルド鋼の鑄造においては、しばしば鋼中のアルミナの析出により連続鑄造ノズルの閉塞が生じ、連続鑄造回数が少なく生産効率が落ちる。また、閉塞により鑄型内溶鋼流が乱れるため、連鑄用フラックスの巻き込み等による品質悪化が生じたり、アルミナによるノズル閉塞を防止するために Ar ガスの吹き込みが行われているが、Ar ガスの巻き込み等により鋼の表面欠陥や介在物の捕捉が生じ、均質で清浄な鋼の製造は困難である。

【0007】 このアルミナによるノズル閉塞は、次のようにして生じると考えられている。すなわち、鋼中のアルミニウムが二次酸化（空気による酸化、耐火物中のシ

リカとカーボンの反応により発生する酸素による酸化等）によりアルミナを生成し、このアルミナが拡散凝集してアルミナクラスターが形成される。一方ノズルの稼働表面はカーボンが消失して表面が凹凸状になり、またこのノズルの稼働表面近傍には流速が零に近い 50～100  $\mu\text{m}$  の層流域が存在するため、溶鋼との比重差又は物理的付着力からアルミナクラスターが凹凸の内壁面に付着する。このクラスターには溶鋼中の酸化物（ $\text{MnO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$  等）の液相が付着しているため、これをボンドとしてアルミナクラスター層が形成され、これが順次成長してノズル閉塞を引き起こすこととなる。

【0008】 このような連続鑄造用ノズルのノズル閉塞を防止するために、特開昭 56-165548 号公報、特開昭 57-38366 号公報、及び特開昭 57-56377 号公報には、石灰・カーボン質れんがを用いた連続鑄造用ノズルが提案されている。この石灰・カーボン質の連続鑄造用ノズルの石灰クリンカーは、溶鋼中から析出するアルミナと反応して、 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  等の低融点物質となり、アルミナがノズル内壁に留まることなく流出するためノズル閉塞の防止効果があるとされている。

【0009】 この場合、石灰クリンカーの消化消失が問題となり、この防止のため、 $\text{Si}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Ni}$  等の金属粉又は  $\text{BN}$ 、 $\text{B}_4\text{C}$  といった添加物が加えられる。しかしながら、ある程度までの消化防止は可能であるが、いかなる安定剤を用いても石灰クリンカーの消化を完全に抑制することはできない。このため、アルミナ・グラファイト質のノズルと比べ、石灰クリンカーの消化によるノズルの亀裂発生、あるいは甚だしい場合ノズル折れ等の問題がある。さらには、石灰・グラファイト質のノズルに含まれるカーボンは、熱衝撃抵抗性を高める一方、熱伝導率がよく溶鋼を冷却し易いとともにアルミナ生成のための酸素供給源となり、介在物の発生原因ともなる。

## 【0010】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、溶鋼中のカーボンピックアップの低減とノズル閉塞を防止し、高品質の鋼製造を可能にする、耐スポーリング性に優れた連続鑄造用ノズル内孔体を得ることを目的とする。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】 本発明はかかる問題点を解決する手段として、連続鑄造用ノズル内孔体の①アルミナの生成及び付着防止、②稼働表面粗度の平滑化、③耐火物中のシリカの低減、④低気孔率化（緻密化）、⑤断熱効果の向上、⑥カーボン流出抑制について検討した。

【0012】 その結果、 $\text{CaO}$  換算で 2～40 重量%の粉末と、 $\text{SiO}_2$  含有量 1 重量%未満のアルミナクリンカー、スピネルクリンカー、マグネシアクリンカーの 1

種又は2種以上との混合粉末からなり、同混合粉末中のカーボン及び $\text{SiO}_2$ の含有量がそれぞれ1重量%未満で、かつ0.21mm以下の粒径のものを20~70重量%含む内孔体を、ノズルに内挿充填して焼結成形するか、または、予め内装体を焼結成形してこれをノズル内に内挿充填することによって所望の効果が得られることを見出した。

【0013】ここで使用する $\text{CaO}$ 源としては、 $\text{Ca}$ を含有する原料でありかつ耐消化性に優れたクリンカーであればいずれでもよい。たとえば、石灰石、苦灰石、螢石等の使用が可能である。また、 $\text{CaO}$ 源としては、水硬性バインダーとして用いられているアルミナセメントも使用可能である。いずれもその使用量は、 $\text{CaO}$ 換算で2重量%未満では $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系の低融物の生成が少なく、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 付着物の抑制には効果が少ない。また、 $\text{CaO}$ 換算で40重量%を越えると、低融点物質の生成が必要以上に多くなり、消化消失によって内孔体としての耐用性が低下する。耐消化性を有し使用可能なクリンカーとしては、オートクレーブ処理でゲージ圧 $5\text{kg}/\text{cm}^2$ で3時間処理した時の重量増加率が2重量%以下のものが望ましい。

【0014】なお $\text{CaO}$ 源として1号アルミナセメントを用いる場合には、セメント中に約3.5重量%の $\text{SiO}_2$ 成分が含まれるため、混合粉末中の $\text{SiO}_2$ の含有量を1重量%未満とするためには、その使用量は28.5重量%以下とする。

【0015】 $\text{CaO}$ 源以外の残部のアルミナ原料は、電融あるいは焼結原料を使用することができる。組成としてはアルミナ含有量が99重量%以上とし、カーボン及びシリカ等の不純物を極力除く。またスピネル原料も電融品あるいは焼結原料を使用することができる。ただし、シリカ量は1重量%未満の組成であることが必要である。

【0016】耐火物中の $\text{MgO}$ 源としては、スピネルとして添加する以外に、 $\text{MgO}$ 単味として添加してもよい。添加する $\text{MgO}$ は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ との反応により2次スピネルを生成し稼働面に緻密な組織を形成して、スラグ浸潤の抑制からアルミナの付着を抑制する。使用量としては、過焼結及び消化の面から、0.5~15重量%の範囲が好ましい。また、使用するマグネシアクリンカーは、電融品あるいは焼結品のいずれでもよく、 $\text{SiO}_2$ 量が1重量%未満のものを用いる。

【0017】さらに、本発明品の粒度構成は、混合粉末の0.21mm以下の粒径の含有量を20~70重量%の範囲とする。粒径0.21mm以下のものが20重量%未満であると最密充填組成から外れるため、組織の劣化、気孔率の増大及び表面粗度の関係から十分な効果が得られない。また、粒径0.21mm以下のものが70

重量%を越すと、超微粉過多となり、焼成後の収縮等で容積安定性面での問題を生じる。

【0018】また、金属ファイバーを添加する場合は、その材質は耐食性、構造面からステンレス鋼が最も好ましいが、これに限らず、たとえば鉄、炭素鋼、 $\text{Ni}-\text{Cr}$ 鋼、 $\text{Cr}$ 鋼、 $\text{Cr}-\text{V}$ 鋼、 $\text{Al}$ 、 $\text{Al}$ 合金等を用いることができる。金属ファイバーの添加量は、8重量%以下の範囲で各ファイバーの比重等に合わせて適宜決定する。極少ない割合でも効果が認められるが、8重量%を越えると施工時の添加水分が増加すること、及び金属ファイバーは低融点物質であることから著しい耐食性の劣化を招き、本発明の効果が得られない。また、施工時の流動性も悪化する。好ましい添加量は、0.1~3重量%である。

【0019】内孔体の形状は、ビビリ振動切削法により作成された $\phi 30\sim 100\mu\text{m}\times 2\sim 20\text{mm}$ が最も好ましいが、ストレート、曲線、山型、波型形状等のいずれでもよい。また、内孔体の成形方法としては、アルミナ・グラファイト質ロングノズル或いは浸漬ノズルに内挿充填して同時に成形する方法と、金枠等による流し込みあるいは加圧成形により予め内孔体を成形し、これをアルミナ・グラファイト質ノズルに内挿充填する方法のいずれでもよい。

【0020】図1は、内向体を設けたノズルの断面図で、(a)~(d)は浸漬ノズル、(e)~(h)はロングノズルへの適用例である。図中1はアルミナ・グラファイト質耐火物からなるノズル、2は内孔体、3はモルタル等からなる膨張吸収代をそれぞれ示す。

【0021】

【作用】本発明においては、含有した $\text{CaO}$ 成分が、溶鋼中から析出するアルミナと反応して、アルミナを付着させることなくしかも耐蝕性を低下させない程度の $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 等の低融点物質を形成する。ここで、カーボン及び $\text{SiO}_2$ の含有量を1重量%未満としているため、溶鋼中のカーボンピッキングの低減、ノズル閉塞の防止、ひいては高品質の鋼製造が可能となる。

【0022】また、かかる内孔体は、鑄造ノズルの内面に設けられるため、内孔体の消化によっても直接ノズル折れの原因とはならない。

【0023】

【実施例】表1及び表2は、石灰石、アルミナ骨材等の配合量を請求の範囲内で変化させたときの内向体の特性値を示す。また比較例は、内孔体を有さない従来のアルミナ・グラファイトノズルである。

【0024】

【表1】

	本発明品 (I)	本発明品 (II)	本発明品 (III)	本発明品 (IV)	本発明品 (V)
配合 (%)					
石灰石 +0.21mm -0.21mm	10 5	—	10 —	25 —	—
苦灰石 +0.21mm -0.21mm	—	10 5	—	—	20 —
蛍石 +0.21mm -0.21mm	—	—	10 —	—	—
アルミナ骨材 +0.21mm -0.21mm	35 40	35 40	25 45	15 45	20 30
マグネシア骨材 +0.21mm -0.21mm	—	—	—	—	—
スピネル骨材 +0.21mm -0.21mm	—	—	—	10 —	— 10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Cement CaO=18%	10	10	—	—	20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Cement CaO=24%	—	—	10	5	—
フェノールレジン	—	—	—	—	—
金属ファイバー	(2)	(2)	(2)	(2)	(2)
化学成分 (%)					
SiO <sub>2</sub>	90.1	90.5	80.6	79.0	72.1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	3.5	—	3.2	7.9
MgO	9.2	5.1	18.5	17.0	10.5
CaO	—	—	—	—	—
F. C	—	—	—	—	—
見掛気孔率 (%)	18.7	18.6	18.8	19.2	19.2
かさ比重	2.84	2.83	2.82	2.84	2.83
曲げ強さ (kg/cm <sup>2</sup> )	56	52	50	53	50
熱膨張率 (%) at1000°C	0.98	0.97	0.98	0.98	1.08
通気率 (x10 <sup>-4</sup> )	0.7	0.8	0.7	0.8	0.8
熱伝導率(Kcal/mh°C) at1000°C	1.86	1.84	1.84	1.84	1.85
養生収縮率 (%)	-0.01	-0.02	-0.03	-0.03	0.03

( ) : 外掛の添加量 (重量%) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Cement は、CaO=18% CaO=24% 品で評価

【表 2】

	本発明品 (VI)	本発明品 (VII)	本発明品 (VIII)	本発明品 (IX)	比較品 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Grafite
配合(%)					
石灰石 +0.2 1mm -0.2 1mm	10	—	10	10	
苦灰石 +0.2 1mm -0.2 1mm	5	20	10	—	
蛍石 +0.2 1mm -0.2 1mm	—	—	—	—	
アルミナ骨材 +0.2 1mm -0.2 1mm	30 40	— 20	27.5 32.5	27.5 27.5	
マグネシア骨材 +0.2 1mm -0.2 1mm	—	—	2.5 2.5	2.5 2.5	
スピネル骨材 +0.2 1mm -0.2 1mm	—	30 10	—	10 10	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Cement CaO=18%	10	20	15	8	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Cement CaO=24%	—	—	—	2	
フェノールレジン	(2)	—	—	(0.5)	
金属ファイバー	(2)	(2)	(3)	—	
化学成分(%)					
SiO <sub>2</sub>	0.1	0.2	0.2	0.2	1.8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	85.6	71.0	79.2	79.1	4.0
MgO	2.2	17.5	7.6	11.2	3.3
CaO	11.3	10.4	12.1	8.5	—
F. C	0.5	—	—	—	3.3
見掛気孔率(%)	19.6	19.8	19.5	18.9	17.5
かさ比重	2.83	2.81	2.83	2.83	2.29
曲げ強さ(kg/cm <sup>2</sup> )	52	50	48	53	78
熱膨張率(%) at1000°C	1.03	0.96	1.13	1.15	0.22
通気率(x10 <sup>-4</sup> )	0.9	0.8	0.7	0.8	7.0
熱伝導率(Kcal/mh°C) at1000°C	1.73	1.85	1.86	1.84	13.0
養生収縮率(%)	-0.02	-0.03	-0.03	-0.04	

( ) : 外掛の添加量 (重量%) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Cement は、CaO=18%, CaO=24% 品で評価

#### テスト1

表1及び表2に記載した実施例1の内孔体を、アルミナ・グラファイトノズルに内挿・充填し、これを350°Cで10時間焼成して、図1(c)に示す内面に7mmの内孔体を一体成形した連続鑄造ノズルを得た。

【0025】これを実機装着してアルミキルド鋼を360t鑄造したところ、実施例品では介在物の付着は殆どなく、また内孔体表面に凹凸も観られなかった。これに対し比較例では、鑄片に非金属介在が観られ、また表面欠陥、内部欠陥も観られた。また、内孔体の保温効果によって内孔体可動表面への地金の付着は全く観られな

った。図2及び図3は、介在物の付着厚み及び製品不合格率をそれぞれ示す。

#### 【0026】テスト2

実施例VIの内孔体を350°Cで10時間焼成して、それぞれ7mmと10mmの内孔体を得、ノズル内孔にモルタルによって内張りし、図1(d)及び(h)の構造のものを得た。

【0027】これを実機装着して極低炭素鋼を295t鑄造した。

【0028】結果は、図4及び図5に示すように、従来品と比較してカーボンピックアップの低減効果が観られ

た。またロングノズル、浸漬ノズルの内孔体、母材ともに亀裂の発生はなく、内孔体の溶損は比較例に比べ軽微であった。またロングノズルについては再使用も可能であった。

#### 【0029】テスト3

実施例11の内孔体は苦灰石を加えて混合し、レンガ状に成形して350°Cで48時間焼成した。これを、TD誘導加熱用スリーブレンガを想定し、TD中に配設して用いた。使用後、亀裂の発生は無く、溶損、メタルやスラグの浸潤は殆ど観られなかった。さらに付着物によるノズル閉塞も観られなかった。

#### 【0030】

【発明の効果】本発明によって以下の効果を奏することができる。

【0031】(1) カーボンピックアップを低減し、また連続鑄造用ノズルのアルミナクラスター層の形成によるノズル閉塞を防止することができるため、製造効率の

向上と高品質の製鋼を可能とする。

【0032】(2) 内孔体の耐蝕性が高いため、長期に亘って安定して使用することができるとともに、ノズル内面に内孔体を設けるため、内孔体の消化によっても直接ノズルの折れに繋がることがない。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例で、浸漬ノズル及びロングノズルへの適用例を示す。

【図2】内孔部での付着物厚みを示す。

【図3】製品不合格率を示す。

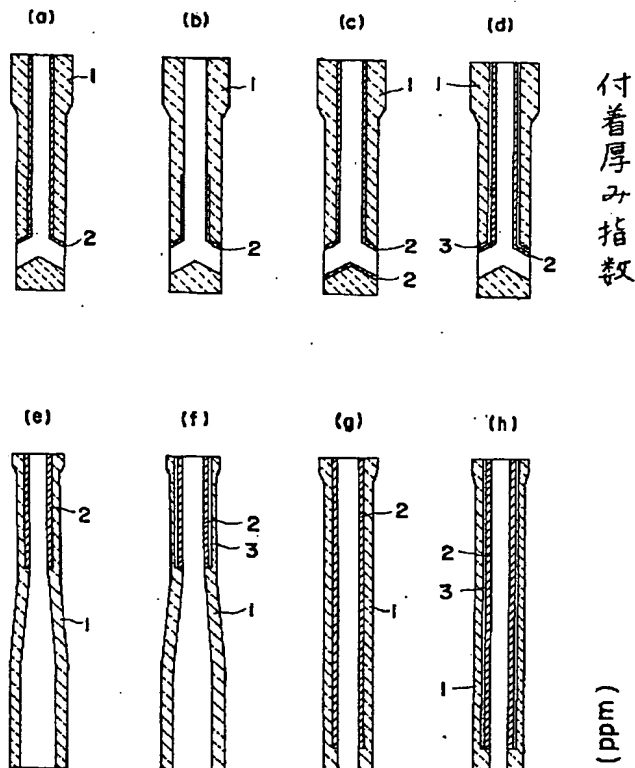
【図4】各工程でのカーボンピックアップ量を示す。

【図5】孔内部の溶損量を示す。

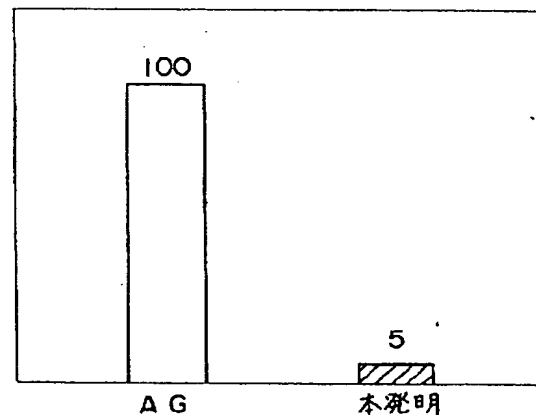
#### 【符号の説明】

- 1 ノズル本体
- 2 内孔体
- 3 モルタル

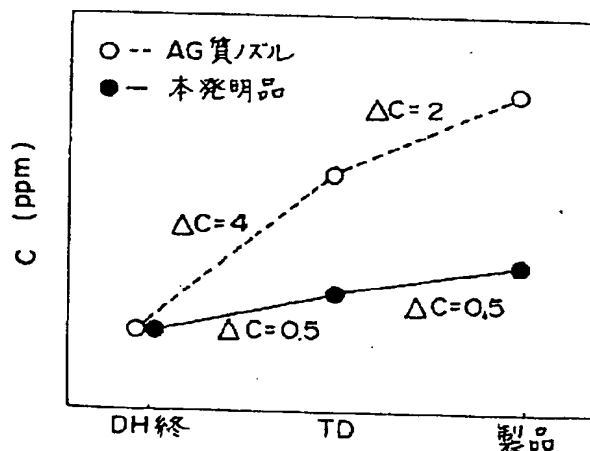
【図1】



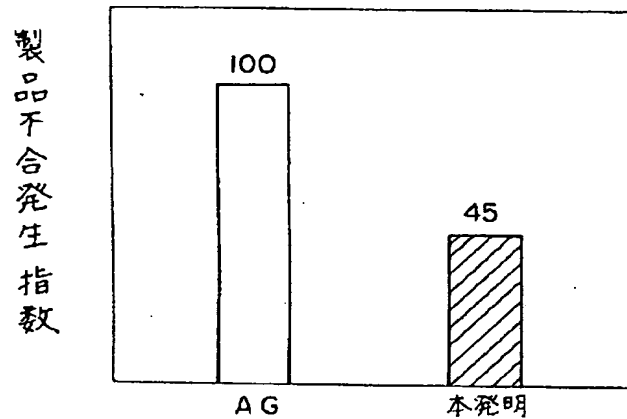
【図2】



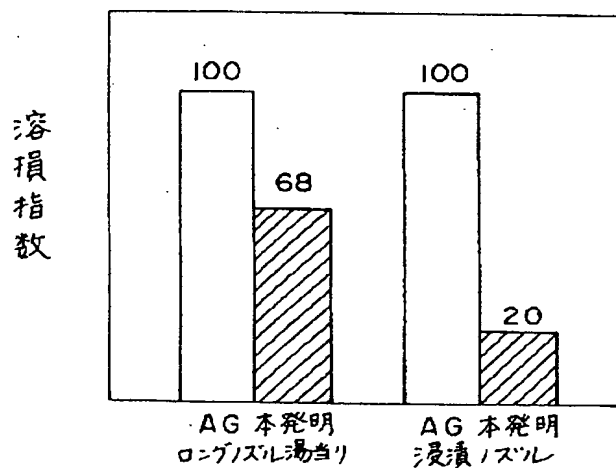
【図4】



【図3】



【図5】



## 【手続補正書】

【提出日】平成4年5月21日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】連続 casting ノズル内孔体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 CaO換算で2～40重量%の粉末と、SiO<sub>2</sub>含有量1重量%未満のアルミナクリンカー、スピネルクリンカー、マグネシアクリンカーの1種又は2種以上との混合粉末からなり、同混合粉末中のカーボン及びSiO<sub>2</sub>の含有量がそれぞれ1重量%未満で、かつ

0.21mm以下の粒径のものを20～70重量%含む連続 casting ノズル内孔体。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、取鍋、タンディッシュなどに装着される連続 casting ノズルのノズル内孔体に関する。

【0002】

【従来の技術】連続 casting では、取鍋からタンディッシュへ、あるいはタンディッシュからモールドへ、ロングノズル、タンディッシュノズル、あるいは浸漬ノズルなどのノズルを介して溶鋼を順次移送する。このノズルには耐食性、耐スポーリング性に優れたアルミナ・グラファイト耐火物が使用されている。



【0003】近年、自動車用鋼板の加工性向上に伴う高純化、ならびにD I 缶用ブリキ、シャドーマスク材等に対する高純化等の要求はますます強くなっており、特に連铸工程においてはカーボンピックアップの防止ならびに表面欠陥、内部欠陥のより少ない鋼の製造が望まれている。

【0004】カーボンピックアップの防止対策としては、タンディッシュコーティング材のカーボン含有量の低減や、連铸用フラックスのカーボン含有量の低減等の技術開発が行われている。

【0005】また、介在物対策として、溶鋼の脱ガスやタンディッシュの堰による非金属介在物の吸収、あるいは浮上等により鋼中介在物の減少の努力が行われている。

【0006】現状のアルミナ・グラファイト質のノズルは、稼働表面（铸造時の稼働面の損傷）から鋼中にカーボンの流出が生じ易く、カーボンピックアップにより製品の安定した加工性が得られにくい。また、清涼飲料あるいはビール缶用ブリキ材等のアルミキルド鋼の铸造においては、しばしば鋼中のアルミナの析出により連続铸造ノズルの閉塞が生じ、連続铸造回数が少なく生産効率が落ちる。また、閉塞により铸型内溶鋼流が乱れるため、連铸用フラックスの巻き込み等による品質悪化が生じたり、アルミナによるノズル閉塞を防止するためにArガスの吹き込みが行われているが、Arガスの巻き込み等により鋼の表面欠陥や介在物の捕捉が生じ、均質で清浄な鋼の製造は困難である。

【0007】このアルミナによるノズル閉塞は、次のようにして生じると考えられている。すなわち、鋼中のアルミニウムが二次酸化（空気による酸化、耐火物中のシリカとカーボンの反応により発生する酸素による酸化等）によりアルミナを生成し、このアルミナが拡散凝集してアルミナクラスターが形成される。一方ノズルの稼働表面はカーボンが消失して表面が凹凸状になり、またこのノズルの稼働表面近傍には流速が零に近い50～100 $\mu$ mの層流域が存在するため、溶鋼との比重差又は物理的付着力からアルミナクラスターが凹凸の内壁面に付着する。このクラスターには溶鋼中の酸化物（MnO、SiO<sub>2</sub>、CaO、MgO等）の液相が付着しているため、これをボンドとしてアルミナクラスター層が形成され、これが順次成長してノズル閉塞を引き起こすこととなる。

【0008】このような連続铸造用ノズルのノズル閉塞を防止するために、特開昭56-165548号公報、特開昭57-38366号公報、及び特開昭57-56377号公報には、石灰・カーボン質れんがを用いた連続铸造用ノズルが提案されている。この石灰・カーボン質の連続铸造用ノズルの石灰クリンカーは、溶鋼中から析出するアルミナと反応して、CaO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、3CaO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の低融点物質となり、アルミナが

ノズル内壁に留まることなく流出するためノズル閉塞の防止効果があるとされている。

【0009】この場合、石灰クリンカーの消化消失が問題となり、この防止のため、Si、Al、Fe、Ni等の金属粉又はBN、B<sub>4</sub>Cといった添加物が加えられる。しかしながら、ある程度までの消化防止は可能であるが、いかなる安定剤を用いても石灰クリンカーの消化を完全に抑制することはできない。このため、アルミナ・グラファイト質のノズルと比べ、石灰クリンカーの消化によるノズルの亀裂発生、あるいは甚だしい場合ノズル折れ等の問題がある。さらには、石灰・グラファイト質のノズルに含まれるカーボンは、熱衝撃抵抗性を高める一方、熱伝導率がよく溶鋼を冷却し易いとともにアルミナ生成のための酸素供給源となり、介在物の発生原因ともなる。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、溶鋼中のカーボンピックアップの低減とノズル閉塞を防止し、高品質の鋼製造を可能にする、耐ポーリング性に優れた連続铸造用ノズル内孔体を得ることを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明はかかる問題点を解決する手段として、連続铸造用ノズル内孔体の①アルミナの生成及び付着防止、②稼働表面粗度の平滑化、③耐火物中のシリカの低減、④低気孔率化（緻密化）、⑤断熱効果の向上、⑥カーボン流出抑制について検討した。

【0012】その結果、CaO換算で2～40重量%の粉末と、SiO<sub>2</sub>含有量1重量%未満のアルミナクリンカー、スピネルクリンカー、マグネシアクリンカーの1種又は2種以上との混合粉末からなり、同混合粉末中のカーボン及びSiO<sub>2</sub>の含有量がそれぞれ1重量%未満で、かつ0.21mm以下の粒径のものを20～70重量%含む内孔体を、ノズルに内挿充填して焼結成形するか、または、予め内装体を焼結成形してこれをノズル内に内挿充填することによって所望の効果が得られることを見出した。

【0013】ここで使用するCaO源としては、Caを含有する原料でありかつ耐消化性に優れたクリンカーであればいずれでもよい。たとえば、石灰石、苦灰石、螢石等の使用が可能である。また、CaO源としては、水硬性バインダーとして用いられているアルミナセメントも使用可能である。いずれもその使用量は、CaO換算で2重量%未満ではCaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の低融点物の生成が少なく、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>付着物の抑制には効果が少ない。また、CaO換算で40重量%を越えると、低融点物質の生成が必要以上に多くなり、消化消失によって内孔体としての耐用性が低下する。耐消化性を有し使用可能なクリンカーとしては、オートクレーブ処理でゲージ圧5kg/cm<sup>2</sup>で3時間処理した時の重量増加率が2

重量%以下のものが望ましい。

【0014】なおCaO源として1号アルミナセメントを用いる場合には、セメント中に約3.5重量%のSiO<sub>2</sub>成分が含まれるため、混合粉末中のSiO<sub>2</sub>の含有量を1重量%未満とするためには、その使用量は28.5重量%以下とする。

【0015】CaO源以外の残部のアルミナ原料は、電融あるいは焼結原料を使用することができる。組成としてはアルミナ含有量が99重量%以上とし、カーボン及びシリカ等の不純物を極力除く。またスピネル原料も電融品あるいは焼結原料を使用することができる。ただし、シリカ量は1重量%未満の組成であることが必要である。

【0016】耐火物中のMgO源としては、スピネルとして添加する以外に、MgO単味として添加してもよい。添加するMgOは、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>との反応により2次スピネルを生成し移動面に緻密な組織を形成して、スラグ浸潤の抑制からアルミナの付着を抑制する。使用量としては、過焼結及び消化の面から、0.5～15重量%の範囲が好ましい。また、使用するマグネシアクリンカーは、電融品あるいは焼結品のいずれでもよく、SiO<sub>2</sub>量が1重量%未満のものを用いる。

【0017】さらに、本発明品の粒度構成は、混合粉末の0.21mm以下の粒径の含有量を20～70重量%の範囲とする。粒径0.21mm以下のものが20重量%未満であると最密充填組成から外れるため、組織の劣化、気孔率の増大及び表面粗度の関係から十分な効果が得られない。また、粒径0.21mm以下のものが70重量%を越すと、超微粉過多となり、焼成後の収縮等で容積安定性面での問題を生じる。

【0018】また、金属ファイバーを添加する場合は、その材質は耐食性、構造面からステンレス鋼が最も好ましいが、これに限らず、たとえば鉄、炭素鋼、Ni-Cr鋼、Cr鋼、Cr-V鋼、Al、Al合金等を用いることができる。金属ファイバーの添加量は、8重量%以下の範囲で各ファイバーの比重等に合わせて適宜決定する。極少ない割合でも効果が認められるが、8重量%を越えると施工時の添加水分が増加すること、及び金属フ

ァイバーは低融点物質であることから著しい耐食性の劣化を招き、本発明の効果が得られない。また、施工時の流動性も悪化する。好ましい添加量は、0.1～3重量%である。

【0019】金属ファイバーの形状は、ビビリ振動切削法により作成されたφ30～100μm×2～20mmが最も好ましいが、ストレート、曲線、山型、波形状等のいずれでもよい。また、内孔体の成形方法としては、アルミナ・グラファイト質ロングノズル或いは浸漬ノズルに内挿充填して同時に成形する方法と、金枠等による流し込みあるいは加圧成形により予め内孔体を成形し、これをアルミナ・グラファイト質ノズルに内挿充填する方法のいずれでもよい。

【0020】図1は、内向体を設けたノズルの断面図で、(a)～(d)は浸漬ノズル、(e)～(h)はロングノズルへの適用例である。図中1はアルミナ・グラファイト質耐火物からなるノズル、2は内孔体、3はモルタル等からなる膨張吸収代をそれぞれ示す。

【0021】

【作用】本発明においては、含有したCaO成分が、溶鋼中から析出するアルミナと反応して、アルミナを付着させることなくしかも耐蝕性を低下させない程度のCaO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、3CaO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の低融点物質を形成する。ここで、カーボン及びSiO<sub>2</sub>の含有量を1重量%未満としているため、溶鋼中のカーボンピックアップの低減、ノズル閉塞の防止、ひいては高品質の鋼製造が可能となる。また、かかる内孔体は、鑄造ノズルの内面に設けられるため、内孔体の消化によっても直接ノズル折れの原因とはならない。

【0022】

【実施例】表1及び表2は、石灰石、アルミナ骨材等の配合量を請求の範囲内で変化させたときの内向体の特性値を示す。また比較例は、内孔体を有さない従来のアルミナ・グラファイトノズルである。

【0023】

【表1】

	本発明品 (I)	本発明品 (II)	本発明品 (III)	本発明品 (IV)	本発明品 (V)
配合 (%) 石灰石 +0.21mm -0.21mm	10 5	—	10 —	25 —	—
苦灰石 +0.21mm -0.21mm	—	10 5	—	—	20 —
螢石 +0.21mm -0.21mm	—	—	10 —	—	—
アルミナ骨材 +0.21mm -0.21mm	35 40	35 40	25 45	15 45	20 30
マグネシア骨材 +0.21mm -0.21mm	—	—	—	—	—
スピネル骨材 +0.21mm -0.21mm	—	—	—	10 —	— 10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Cement CaO=18%	10	10	—	—	20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Cement CaO=24%	—	—	10	5	—
フェノールレジン	—	—	—	—	—
金属ファイバー	(2)	(2)	(2)	(2)	(2)
化学成分 (%) SiO <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> MgO CaO F. C	0.1 90.1 — 9.2 —	0.1 90.5 3.5 5.1 —	0.1 80.6 — 18.5 —	0.1 79.0 3.2 17.0 —	0.1 72.9 7.9 10.5 —
見掛気孔率 (%)	18.7	18.6	18.8	19.2	19.2
かさ比重	2.84	2.83	2.82	2.84	2.83
曲げ強さ (kg/cm <sup>2</sup> )	56	52	50	53	50
熱膨張率 (%) at1000°C	0.98	0.97	0.98	0.98	1.08
通気率 (x10 <sup>-4</sup> )	0.7	0.8	0.7	0.8	0.8
熱伝導率 (Kcal/mh°C) at1000°C	1.86	1.84	1.84	1.84	1.85
養生収縮率 (%)	-0.01	-0.02	-0.03	-0.03	0.03

( ) ; 外掛の添加量 (重量%) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Cement は、CaO=18% CaO=24% 品で評価

【表2】

	本発明品 (VI)	本発明品 (VII)	本発明品 (VIII)	本発明品 (IX)	比較品 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Grafite
配合 (%) 石灰石 +0.21mm -0.21mm	10 —	— —	10 —	10 —	
苦灰石 +0.21mm -0.21mm	5 5	20 —	10 —	— —	
蛍石 +0.21mm -0.21mm	— —	— —	— —	— —	
アルミナ骨材 +0.21mm -0.21mm	30 40	— 20	27.5 32.5	27.5 27.5	
マグネシア骨材 +0.21mm -0.21mm	— —	— —	2.5 2.5	2.5 2.5	
スピネル骨材 +0.21mm -0.21mm	— —	30 10	— —	10 10	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Cement CaO=18%	10	20	15	8	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Cement CaO=24%	—	—	—	2	
フェノールレジン	(2)	—	—	(0.5)	
金属ファイバー	(2)	(2)	(3)	—	
化学成分 (%) SiO <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> MgO CaO F. C	0.1 85.6 2.2 11.3 0.5	0.2 71.0 17.5 10.4 —	0.2 79.2 7.6 12.1 —	0.2 79.1 11.2 8.5 —	1.8 40 33 — 33
見掛気孔率 (%)	19.6	19.8	19.5	18.9	17.5
かさ比重	2.83	2.81	2.83	2.83	2.29
曲げ強さ (kg/cm <sup>2</sup> )	52	50	48	53	78
熱膨張率 (%) at1000°C	1.03	0.96	1.13	1.15	0.22
通気率 (x10 <sup>-4</sup> )	0.9	0.8	0.7	0.8	7.0
熱伝導率 (Kcal/mh°C) at1000°C	1.73	1.85	1.86	1.84	13.0
養生収縮率 (%)	-0.02	-0.03	-0.03	-0.04	

( ) ; 外掛の添加量 (重量%) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Cement は、CaO=18%, CaO=24% 品で評価

#### テスト 1

表 1 及び表 2 に記載した実施例 1 の内孔体を、アルミナ・グラファイトノズルに内挿・充填し、図 1 (c) に示す内面に 7 mm の内孔体を一体成形した連続铸造ノズルを得た。

【0024】これを実機装着してアルミキルド鋼を铸造したところ、実施例品では介在物の付着は殆どなく、また内孔体表面に凹凸も観られなかった。図 2 及び図 3 は、実施例品と比較品の介在物の付着厚み及び製品不具合発生率をそれぞれ示す。

#### 【0025】テスト 2

実施例 V I の内孔体をノズル内孔にモルタルによって内

張りし、図 1 (d) 及び (h) の構造のものを得た。これを実機装着して極低炭素鋼を铸造した。

【0026】結果は、図 4 及び図 5 に示すように、従来品と比較してカーボンピックアップの低減効果が観られた。またロングノズル、浸漬ノズルの内孔体、母材ともに亀裂の発生はなかった。またロングノズルについては再使用も可能であった。

#### 【0027】テスト 3

実施例 I I の内孔体は苦灰石を加えて混合し、レンガ状に成形した。これを、TD 誘導加熱用スリーブレンガとして、TD 中に配設して用いた。使用後、亀裂の発生は無く、メタルやスラグの浸潤は殆ど観られなかった。さ

らに付着物によるノズル閉塞も観られなかった。

【００２８】

【発明の効果】本発明によって以下の効果を奏することができる。

【００２９】（１）カーボンピックアップを低減し、また連続鑄造用ノズルのアルミナクラスター層の形成によるノズル閉塞を防止することができるため、操業上の問題であったノズル閉塞が回避できた。また、高品質の鑄片の鑄造が可能となった。

【００３０】（２）内孔体の亀裂などの発生がないため、長期に亘って安定して使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図１】本発明の実施例で、浸漬ノズル及びロングノズルへの適用例を示す。

【図２】内孔部での付着物厚みを示す。

【図３】製品不合格率を示す。

【図４】各工程でのカーボンピックアップ量を示す。

【図５】孔内部の溶損量を示す。

【符号の説明】

- １ ノズル本体
- ２ 内孔体
- ３ モルタル

---

フロントページの続き

(72)発明者 西 敬

福岡県北九州市戸畑区飛幡町２番２号 黒崎窯業株式会社九州支店内

(72)発明者 倉田 浩輔

福岡県北九州市戸畑区飛幡町１番１号 新日本製鐵株式会社八幡製鐵所内

(72)発明者 松井 泰次郎

福岡県北九州市戸畑区飛幡町１番１号 新日本製鐵株式会社八幡製鐵所内

(72)発明者 三浦 龍介

福岡県北九州市戸畑区飛幡町１番１号 新日本製鐵株式会社八幡製鐵所内

(72)発明者 北川 逸朗

福岡県北九州市戸畑区飛幡町１番１号 新日本製鐵株式会社八幡製鐵所内